

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.756
SP 135.3 GD

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	454.412	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	18-12-1976	

A1 454.412 771201 601N 24/34

(30) PRIORIDADES:	(23) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
EN 75/39096	19-12-75	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(43) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G01N	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"DISPOSITIVO DE ANALISIS POR ESPECTROMETRIA FOTOELECTRONICA DE UNA MUESTRA DE MATERIAL AISLANTE"

(71) SOLICITANTE (ES)

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

29, rue de la Fédération, 75015 Paris, Francia

(72) INVENTOR (ES)

Lucette FEVE y Rémy FONTAINE

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La presente invención tiene por objeto un dispositivo de análisis de una muestra de material aislante por espectrometría fotoelectrónica.

5 Es sabido que la espectrometría fotoelectrónica (método ESCA) permite en principio estudiar la composición de una muestra, tanto si ésta está fabricada con un material conductor, como si está fabricada con un material semiconductor o con un material aislante. Dicha técnica está basada en el análisis de la energía de los fotoelectrones emitidos por las capas profundas de los átomos situados en la superficie de la muestra bajo la acción de una radiación fotónica ultravioleta o X de energía conveniente. La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los electrones emitidos por la muestra a ensayar, representa la energía de enlace del electrón. De ello puede deducirse la composición de la muestra.

10 Sin embargo, si este procedimiento da resultados muy satisfactorios en el caso de muestras conductoras, o semiconductoras, aparecen problemas particulares cuando estas muestras están realizadas en material aislante. Efectivamente, existe un efecto de carga creado por la expulsión de electrones difícilmente reemplazados. De ello resulta la creación de cargas positivas en la superficie del material. La existencia del efecto de carga proviene del hecho de que las lagunas creadas por foto-emisión no están neutralizadas todas ellas por electrones secundarios o por circulación de las cargas en el material. Se produce entonces el establecimiento de un equilibrio que corresponde a la existencia de cargas positivas en la superficie de la muestra. La presencia de estas cargas positivas en la superfi-

15
20
25
30

1 cie de la muestra entraña una variación aparente de las - -
energías de enlace. Dicha presencia hace por tanto muy de-
licada la determinación de la estructura. Las cargas redu-
cen la velocidad de los fotoelectrones emitidos y este po-
5 tencial se traduce por un desplazamiento de los picos de fo-
toelectrones hacia las bajas energías cinéticas y un ensan-
chamiento de éstos debido a la existencia de gradientes de
carga en la superficie de la muestra.

Hasta ahora se ha intentado suprimir este efecto
10 de carga por diferentes procedimientos.

En primer lugar puede citarse el procedimiento -
que consiste en depositar una película superficial conducto-
ra sobre la muestra aislante. Esta película debe ser bas-
tante delgada (algunos angstroms) para no enmascarar la -
15 muestra. Una tal película es susceptible de escindirse en
islotes eléctricamente independientes y no está asegurada
la eliminación de la carga.

Se puede igualmente mezclar la muestra previamen-
te pulverizada con un polvo conductor (carbono o metal).

20 Los inconvenientes de este procedimiento residen en la des-
trucción de la forma inicial de la muestra y el riesgo de
una eventual reacción parásita entre el polvo conductor y
la muestra estudiada. Por otra parte, no está comprobado
que los granos aislantes y los granos conductores estén en
25 equilibrio eléctrico.

Un tercer procedimiento consiste en utilizar un
haz auxiliar de electrones que permita la neutralización de
las cargas positivas. Este procedimiento requiere la insta-
lación de un cañón de electrones en la cámara de medida del
30 espectrómetro. Además, la dosificación del flujo de elec-

1 tronos estrictamente necesario para obtener la neutralización de la carga sigue siendo muy delicada.

5 La presente invención tiene precisamente por objeto un procedimiento de análisis espectrométrico fotoelectrónico que palia los inconvenientes citados arriba asegurando eficazmente la supresión de la carga parásita al mismo tiempo que permite utilizar una muestra que no ha sufrido ninguna preparación particular y evitando igualmente la utilización de un haz auxiliar de electrones.

10 El procedimiento objeto de la invención para analizar por espectrometría fotoelectrónica una muestra de material aislante en el que se somete dicha muestra a una radiación fotónica y se mide la energía de los fotoelectrones emitidos por dicha muestra bajo la acción de dicha radiación, se caracteriza por el hecho de que se fija dicha muestra -
15 sobre un portamuestras, por el hecho de que se da a dicho portamuestras realizado en metal una forma tal que una parte de éste esté sometida a dicha radiación, lo cual provoca la emisión de electrones de poca energía, y por el hecho de
20 que se neutralizan las cargas positivas que aparecen en la superficie de dicha muestra con dichos electrones emitidos, creándose así en la proximidad de la superficie de dicha muestra una zona de espacio en la cual el campo eléctrico es sensiblemente nulo.

25 Con preferencia, se crea en las proximidades de dicha muestra una zona de espacio en la cual el campo es sensiblemente nulo, fijándose dicha muestra en el fondo de una cavidad procurada en dicho portamuestras, teniendo dicha cavidad una forma tal que la misma desempeña el papel
30 de caja de Faraday.

1 La presente invención se refiere igualmente a un portamuestras para la realización del procedimiento.

5 El portamuestras se caracteriza por el hecho de que está realizado en metal conductor, por el hecho de que el mismo se lleva a un potencial fijo, y por el hecho de que está provisto en su extremidad dirigida hacia la fuente de radiación fotónica de una cavidad en el fondo de la cual está fijada la muestra de material aislante, teniendo dicha cavidad una forma tal que una parte al menos de sus paredes 10 esté sometida a dicha radiación y que el fondo de dicha cavidad constituye una zona en la que el campo eléctrico es sensiblemente nulo.

15 Con preferencia, dicha cavidad tiene la forma de un cilindro de sección recta circular cuya abertura está - achaflanada.

Con preferencia también, dicho cilindro tiene una profundidad según su eje al menos igual a 5 mm.

20 De cualquier manera, la invención se comprenderá mejor mediante la lectura de la descripción que sigue de un modo de realización de la invención, dada a título de ejemplo no limitante. La descripción se refiere a las figuras adjuntas, en las cuales se ha representado:

25 - en la figura 1, una vista esquemática del conjunto de la instalación, y

- en la figura 2, una vista en corte y en alzado de la extremidad de un portamuestras conforme a la invención.

30 Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento objeto de la invención consiste en neutralizar las cargas positivas parásitas repartidas en la superficie de la muestra con ayuda de los fotoelectrones emitidos por el porta-

1 muestras bajo la acción de los fotones incidentes. La mues-
tra se coloca sobre un portamuestras metálico. Este tiene
dimensiones suficientes para que él mismo sea bombardeado
por la radiación fotónica. El propio portamuestras emite
5 entonces fotoelectrones. Entre estos últimos, algunos tie-
nen una energía cinética relativamente baja. Dichos elec-
trones sirven para neutralizar la carga superficial de la
muestra aislante. Sin embargo, es necesario aplicar un cam-
po eléctrico entre el portamuestras y la rendija de entrada
10 del espectrómetro que sirve para medir la energía de los
fotoelectrones emitidos por la muestra. Bajo la acción de
este campo, los fotoelectrones de poca energía emitidos por
el portamuestras bajo la acción del campo eléctrico no pue-
den venir a neutralizar las cargas positivas situadas en la
15 superficie de la muestra. Es por esto por lo que, según el
procedimiento se crea en la región próxima a la superficie
de la muestra y de la porción del portamuestras que emite
los fotoelectrones bajo la acción de la radiación fotónica
(X o ultravioleta) un campo eléctrico sensiblemente nulo.
20 En estas condiciones se obtiene satisfactoriamente una neu-
tralización entre las cargas positivas situadas en la super-
ficie de la muestra y los electrones emitidos por el porta-
muestras de poca energía, dado que ningún campo eléctrico
se opone a su desplazamiento.

25 En la figura 1, se ha representado esquemáticamen-
te el conjunto de la instalación. Esta comprende un tubo
de rayos X (bien entendido, en la hipótesis en la que la ra-
diación incidente está constituida por una radiación X) que
emite un haz de fotones esquematizados por las flechas P.
30 Sería también perfectamente posible disponer de una fuente

1 de radiación ultravioleta. La instalación comprende igual-
mente un portamuestras 4 representado esquemáticamente en
corte vertical. Bien entendido, para la comprensión de la
figura, las dimensiones del portamuestras han sido sensible-
5 mente aumentadas. El portamuestras tiene su eje dispuesto
sensiblemente en 45° con relación a la horizontal, siendo
el haz de electrones propiamente dicho horizontal. En su
extremo referenciado con el número 6, que está orientado ha-
cia el tubo de rayos X, el portamuestras está provisto de
10 una cavidad 8 en cuyo fondo está fijada la muestra a anali-
zar, 10. El portamuestras 4 está realizado con un metal o,
más generalmente, con un material conductor, y está unido
a tierra. Se describirá ulteriormente con mayor detalle la
cavidad 8. Como se ha explicado anteriormente, bajo la ac-
15 ción de los fotones, la muestra 10 emite fotoelectrones cu-
yo haz está representado por la flecha E. La instalación
comprende igualmente, bien entendido, un espectrómetro 12
que permite medir la energía de aquéllos. Este haz de elec-
trones forma sensiblemente un ángulo recto con el haz de fo-
20 tones.

A continuación se describirán con mayor detalle
las condiciones que debe reunir la cavidad 8 para que la -
misma desempeñe eficazmente su doble papel. La definición
de la forma de esta cavidad, como se ha expuesto anterior-
25 mente, debe ser consecuencia de un compromiso entre dos exi-
gencias, en principio contradictorias. Por una parte, es
preciso que la cavidad 8 sea suficientemente abierta para
permitir un acceso suficiente de los fotones excitadores y
la salida de los fotoelectrones emitidos. Por otra parte,
30 es preciso crear en las proximidades de la superficie 14 de

1 la muestra 10 una zona en la que el campo eléctrico sea sensiblemente nulo.

Para responder a la segunda exigencia, la cavidad 8 debe desempeñar el papel de una caja de Faraday. Para
5 que dicha cavidad desempeñe efectivamente este papel, sería precisa idealmente una gran profundidad del cilindro con relación a su abertura. En cambio, una tal disposición reduciría considerablemente las posibilidades de acceso de los fotones a la muestra 10.

10 Es por esto por lo que un modo de realización posible de la cavidad representada en la figura 2 es un cilindro cuya profundidad es del orden de 5 mm y cuyo diámetro es del orden de 8 mm. Por otra parte, el reborde de la cavidad vuelta hacia la extremidad 6 del portamuestras 4 está
15 achaflanado y constituye por tanto una porción de superficie troncocónica 16. Como el portamuestras está puesto a tierra, la parte realmente cilíndrica de la cavidad 8 desempeña el papel de caja de Faraday creándose así en las proximidades de la superficie 14 de la muestra una región en la
20 que el campo eléctrico es sensiblemente nulo (fondo de la cavidad 8). Por otra parte, el chaflán 16 permite un amplio acceso a los fotones excitadores.

Como se ha explicado anteriormente, los fotones del haz P alcanzan por una parte la muestra 10, lo que
25 provoca la emisión de los fotoelectrones que sirven para la medida y por otra parte la pared lateral 18 de la cavidad, lo que provoca la creación de fotoelectrones de poca energía cinética. Como en el fondo de la cavidad 8, el campo eléctrico es sensiblemente nulo, estos electrones vienen a neutralizar las cargas positivas repartidas en la superficie
30

1 14 de la muestra 10. Se logra así la supresión de la carga de espacio positiva.

Es innecesario decir que se podrían utilizar otras formas de cavidad distintas de un cilindro recortado. Es suficiente que estas cavidades desempeñen en su parte más profunda y por tanto en las proximidades de la muestra 10 el papel de caja de Faraday y que aquéllas tengan una abertura suficiente para permitir el paso del haz de fotones. Por ejemplo, se podría utilizar una cavidad que tenga la forma de una porción de esfera.

En la medida de lo posible, se tiene interés en que el portamuestras emita el máximo de electrones a fin de neutralizar muy rápidamente la carga adquirida por la muestra; es por ello por lo que con preferencia es ventajoso - efectuar sobre el portamuestras un revestimiento de un metal buen emisor electrónico tal como el oro o el paladio.

A continuación se darán varios ejemplos de análisis de sílice y de óxido de cromo, en primer lugar por procedimientos de la técnica anterior, y a continuación con ayuda del procedimiento y del dispositivo que constituyen los objetos de la invención.

EJEMPLO 1: Sílice, SiO₂

Se mide la energía de enlace media del doblete 2 p 3/2 y 2 p 1/2 del silicio combinado en estado de sílice

1. Se realiza en primer lugar una medida con ayuda de una capa de sílice desarrollada en la superficie de un substrato de silicio. Durante la medición por espectrometría fotoelectrónica, el efecto de carga positiva no existe debido al pequeño espesor de óxido y a la conductividad eléctrica del substrato. Se encuentra una energía de enlace

1 $E_1 = 103,6 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}.$

2. Para una segunda medida, se prepara una mezcla de sílice en polvo y de grafito en forma de polvo para valores diferentes de la relación R:

5
$$R = \frac{\text{masa de sílice}}{\text{masa de carbono}}$$

(E_1 representa la energía de enlace).

$R = 1/2 \quad E_1 = 106,0 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$

$R = 1 \quad E_1 = 105,4 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$

$R = 2 \quad E_1 = 105,3 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$

10 $R = 5 \quad E_1 = 104,5 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$

Se comprueba que por este procedimiento el efecto de carga no se suprime, cualquiera que sea la composición de la mezcla.

15 3. Análisis de SiO_2 sobre un portamuestras de tipo clásico.

La energía de enlace medida es entonces igual a $105,9 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$; se comprueba que se tiene, así pues, un efecto de carga importante.

20 4. Análisis de una muestra de SiO_2 colocada en una cavidad de un portamuestras tal como el que se representa en la figura 2.

Las medidas dan una energía de enlace de $103,5 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$. El efecto de carga está, así pues, totalmente suprimido. Si se hace la misma operación con la sílice en polvo fijada sobre una cinta adhesiva colocada en la cavidad del mismo portamuestras, se halla una energía de enlace de $103,3 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$. Se constata, así pues, que el efecto de carga está igualmente suprimido por completo.

25 EJEMPLO 2: Oxido de cromo Cr_2O_3 .

30 Se estudia la energía de enlace del nivel 2 p 3/2

1 del cromo en el óxido de fórmula Cr_2O_3 .

1. Cuando se hace la medida de manera clásica a partir de óxido formado en capa delgada en la superficie - del cromo metálico conductor, se halla una energía de enlace de $575,9 \pm 0,4$ eV, es decir que no se tiene ningún efecto de carga por la razón indicada anteriormente a propósito del silicio.

2. Análisis del óxido de cromo en polvo sobre un portamuestras clásico.

10 Cuando se realiza la medida, se encuentra una - energía de enlace de $582,4 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$. Se constata, así pues, que se tiene un efecto de carga importante.

3. Medida a partir de una mezcla de polvo de carbono sobre polvo de óxido de cromo de peso igual.

15 Se encuentra una energía de enlace de $577,4 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$. Se constata, así pues, que el efecto de carga no se ha suprimido totalmente.

20 4. Análisis del óxido de cromo en polvo sobre una cinta adhesiva dispuesta en una cavidad conforme a la invención.

Las medidas efectuadas dan como energía de enlace $576,2 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$.

25 En conclusión, con el procedimiento y el dispositivo objetos de la invención, se obtiene siempre la energía de enlace correcta. Con los procedimientos de la técnica anterior, la energía de enlace es más o menos errónea salvo en el caso en que es posible hacer crecer fácilmente una capa de óxido metálico del metal sobre un substrato de este mismo metal.

30 Se constata, así pues, que esta modificación del

1 portamuestras, que no entraña una modificación sensible del
coste del conjunto de la instalación, permite una mejora
muy notable de la determinación de la energía de enlace,
sin que sea necesario hacer sufrir a la muestra a analizar
5 una preparación particular.

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
15 Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-
gen en las reivindicaciones siguientes:

20

25

30

1ª.- Dispositivo de análisis por espectrometría
fotoelectrónica de una muestra de material aislante caracte-
rizado porque comprende medios para someter dicha muestra
a una radiación fotónica, medios para medir la energía de
los fotoelectrones emitidos por dicha muestra bajo la acción
de dicha radiación, un portamuestras sobre el que está fija
dicha muestra, estando dicho portamuestras realizado en me-
tal una forma tal que una parte de éste esté sometida a di-
cha radiación, lo cual provoca la emisión de electrones de
poca energía, aptos para neutralizar las cargas positivas
que aparecen en la superficie de dicha muestra y que crea
en las proximidades de la superficie de dicha muestra una
zona de espacio en la cual el campo eléctrico es sensible-
mente nulo.

1 2ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
caracterizado por el hecho de que el portamuestras está rea-
lizado en metal conductor, por el hecho de que el dicho por-
tamuestras se lleva a un potencial fijo, y por el hecho de
5 que dicho portamuestras está provisto en su extremidad diri-
gida hacia la fuente de radiación fotónica de una cavidad
en el fondo de la cual está fijada la muestra de material
aislante, teniendo dicha cavidad una forma tal que una par-
te al menos de sus paredes esté sometida a dicha radiación
10 y que el fondo de dicha cavidad constituye una zona en la
que el campo eléctrico es sensiblemente nulo.

 3ª.- Un dispositivo según la reivindicación 2ª,
caracterizado por el hecho de que dicha cavidad tiene la
forma de un cilindro de sección recta circular cuya abertu-
ra está achaflanada.
15

 4ª.- Un dispositivo según la reivindicación 3ª,
caracterizado por el hecho de que dicho cilindro tiene una
profundidad según su eje al menos igual a 5 mm.

 5ª.- Un dispositivo según una cualquiera de las
20 reivindicaciones 2ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que
las paredes internas de la cavidad están revestidas de un
metal que es un buen emisor electrónico.

 6ª.- Un dispositivo según la reivindicación 5ª,
caracterizado por el hecho de que dicho metal se selecciona
25 del grupo que comprende el oro y el paladio.

 7ª.- "DISPOSITIVO DE ANALISIS POR ESPECTROMETRIA
FOTOELECTRONICA DE UNA MUESTRA DE MATERIAL AISLANTE".

1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15.ENE.1977

P. A.

10 **Alberre de Elizburu**
Por Poder, 

15

20

25

JAC.

30

FIG. 1

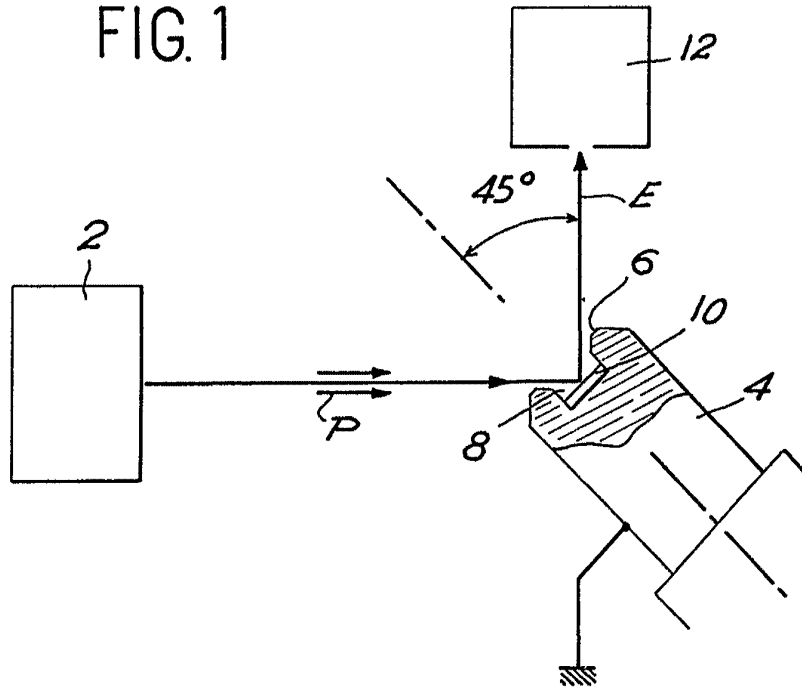
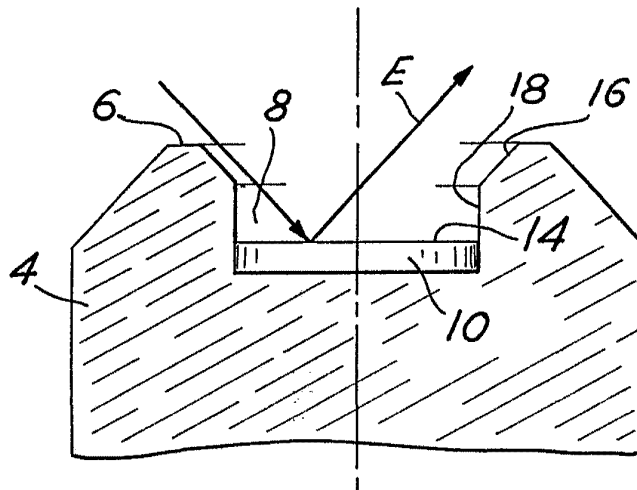


FIG. 2



Albert de Elzaburu
For Patent